

(2)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-178339

(43)Date of publication of application : 11.07.1990

(51)Int.Cl.

C08L 23/04  
C08L 23/10  
/(C08L 23/04  
C08L 81:02 )  
(C08L 23/10  
C08L 81:02 )

(21)Application number : 63-335036

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 29.12.1988

(72)Inventor : ASO HIROTAKA

## (54) HEAT RESISTANT POLYOLEFIN RESIN COMPOSITION AND RESIN MOLDED ARTICLE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a heat resistant polyolefin resin composition capable of providing a molded article having excellent thermal aging properties and heat resistant stiffness by blending a polyolefin composed mainly of ethylene or propylene with polyphenylene sulfide at a specific ratio.

CONSTITUTION: The composition consisting essentially of (A) 40-78wt.%, preferably 60-78wt.% polyolefin composed mainly of ethylene or propylene, preferably low-density polyethylene having 3-20g MFR and 0.915-0.93g/cm<sup>3</sup> density, graft-modified polyolefin having 0.6-10dl/g intrinsic viscosity and  $\geq 130^{\circ}$  C melting point and grafted by 0.1-5wt.% unsaturated carboxylic acid (derivative) and (B) 22-60wt.%, preferably 22-40wt.% polyphenylene sulfide, preferably having 50-50000 poise melt viscosity. The molded article obtained by subjecting the above-mentioned composition to injection molding and having the component B forming a laminar continuous phase in the surface layer part.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

1/5/5

DIALOG (R) File 352:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008369474

WPI Acc No: 1990-256475/199034

XRAM Acc No: C90-111015

Heat resistant polyolefin resin compsn. - contg. polyethylene or  
polypropylene polyolefin and polyphenylene sulphide

Patent Assignee: MITSUI PETROCHEM IND CO LTD (MITC )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2178339	A	19900711	JP 88335036	A	19881229	199034 B

Priority Applications (No Type Date) : JP 88335036 A 19881229

Abstract (Basic) : JP 2178339 A

Compsn. contains 40-78 wt.% of polyolefin with ethylene or propylene as main body and 22-60 wt.% of polyphenylene sulphide. A heat resistant polyolefin resin moulding contains 40-78 wt.% of polyolefin with ethylene or propylene as main body and 22-60 wt.% of polyphenylene sulphide so the polyphenylene sulphide to form a laminar continuous phase on the surface part.

As the polyolefin, polyethylene and/or polypropylene are used. As the polyethylene, low density polyethylene resin, linear low density polyethylene resin, high density polyethylene resin, etc. are used. As the polypropylene, propylene homopolymer and copolymer of propylene with up to 10 mol.% of ethylene, 1-butene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene, 1-octene, etc. can be used.

USE/ADVANTAGE - The polyolefin resin compsn. can keep its shape at temp. higher than the m.pt. of polyolefin resin and has good thermal ageing resistance and thermal rigidity. The polyolefin resin moulding has improved thermal ageing resistance and thermal rigidity. (6pp  
Dwg.No.0/1)

Title Terms: HEAT; RESISTANCE; POLYOLEFIN; RESIN; COMPOSITION; CONTAIN;  
POLYETHYLENE; POLYPROPYLENE; POLYOLEFIN; POLYPHENYLENE; SULPHIDE

Derwent Class: A17; A26

International Patent Class (Additional) : C08L-023/04; C08L-081/02

File Segment: CPI

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-178339

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 L 23/04  
23/10  
/(C 08 L 23/04  
81:02)  
(C 08 L 23/10  
81:02)

識別記号

LCQ

庁内整理番号

7107-4 J

⑭ 公開 平成2年(1990)7月11日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

① 発明の名称 耐熱性ポリオレフィン樹脂組成物および樹脂成形物

② 特 願 昭63-335036

③ 出 願 昭63(1988)12月29日

④ 発 明 者 阿 曾 宏 貴 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑤ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

⑥ 代 理 人 弁理士 柳 原 成

明 細 書

1. 発明の名称

耐熱性ポリオレフィン樹脂組成物および樹脂成形物

2. 特許請求の範囲

(1) エチレンまたはプロピレンを主体とするポリオレフィン40～78重量%、およびポリフェニレンスルフィド22～60重量%を含有することを特徴とする耐熱性ポリオレフィン樹脂組成物。

(2) エチレンまたはプロピレンを主体とするポリオレフィン40～78重量%、およびポリフェニレンスルフィド22～60重量%を含有し、ポリフェニレンスルフィドが表層部において層状の連続相を形成していることを特徴とする耐熱性ポリオレフィン樹脂成形物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は耐熱性、特に耐熱老化性および耐熱剛性に優れたポリオレフィン樹脂組成物および樹脂成形物に関するものである。

〔従来の技術〕

ポリエチレン、ポリプロピレンは耐薬品性、電気特性、成形性などの優れた特性を有し、代表的な熱可塑性樹脂として広く利用されている。しかしながら、融点より高い温度では、当然のことながらその形状を保持することはできず、これら樹脂の使用範囲はその融点より低い温度が限界であった。

一方酸処理を施されたのち洗浄されたポリフェニレンスルフィド樹脂70～97重量%と、 $\alpha$ -オレフィンおよび $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリンジルエステルを必須成分とするオレフィン系共重合体30～3重量%を含有する樹脂組成物が、衝撃特性の改良されたポリフェニレンスルフィド樹脂組成物として提案されている(特開昭62-153343号)。しかしながら、ここではポリオレフィン樹脂の耐熱性を改善する点については全く開示されていない。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、エチレンまたはプロピレンを

主体とするポリオレフィン樹脂の耐熱性を改善し、ポリオレフィン樹脂の融点より高い温度で形状を保持することが可能で、かつ優れた耐熱老化性および耐熱剛性を有するポリオレフィン樹脂組成物および樹脂成形物を提供することである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、次の耐熱性ポリオレフィン樹脂組成物および樹脂成形物である。

(1) エチレンまたはプロピレンを主体とするポリオレフィン40～78重量%、およびポリフェニレンスルフィド22～60重量%を含有することとを特徴とする耐熱性ポリオレフィン樹脂組成物。

(2) エチレンまたはプロピレンを主体とするポリオレフィン40～78重量%、およびポリフェニレンスルフィド22～60重量%を含有し、ポリフェニレンスルフィドが製膜部において層状の連続相を形成していることを特徴とする耐熱性ポリオレフィン樹脂成形物。

本発明に用いるポリオレフィンはエチレンまたはプロピレンを主体とするものであり、具体的に

の共重合体であり、35～100気圧で触媒を用いて合成する中圧法、0～7気圧で触媒を用いて合成する低圧法などにより合成される。モノマーとしては、例えば1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等があげられる。モノマーの含有量は通常1～5モル%である。このような線状低密度ポリエチレン樹脂は、 $MFR_{1.0g}$ が通常0.1～50g/10分、密度が通常0.91～0.94g/cm<sup>3</sup>である。

高密度ポリエチレン樹脂は、エチレン単体重合体またはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体からなり、チーグラ-ナッタ触媒等による低圧法、フィリップス法等の中圧法等により合成される。 $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数が3～10のもの、例えばプロピレン、1-ブテン等があげられ、 $\alpha$ -オレフィン含有量は15モル%以下、好ましくは10モル%以下が好ましい。このような高密度ポリエチレン樹脂は、 $MFR_{1.0g}$ が0.01～50g/10分、好ましくは0.1～20g/10分、密度が0.94～0.97g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.95～0.965g/cm<sup>3</sup>である。

はポリエチレンおよび/またはポリプロピレンがあげられる。

本発明に用いるポリエチレンとしては、低密度ポリエチレン樹脂、線状低密度ポリエチレン樹脂および高密度ポリエチレン樹脂などがあげられる。

低密度ポリエチレン樹脂は、エチレンの単体重合体またはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体であり、1000～2000気圧、200～300℃でラジカル重合して合成する高圧法により合成される。 $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数が3～20のもの、例えばプロピレン、1-ブテン等があげられる。 $\alpha$ -オレフィンの含有量は15モル%以下、好ましくは10モル%以下である。

このような低密度ポリエチレン樹脂は、 $MFR_{1.0g}$  (メルトフローレート: ASTM D1238, (E)) が0.5～50g/10分、好ましくは3～20g/10分、密度が0.909～0.940g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.915～0.930g/cm<sup>3</sup>のものが好ましい。

線状低密度ポリエチレン樹脂は、エチレンと炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンからなるモノマー

上記のポリエチレンには、場合によって少量、例えば30重量%以下の酢酸ビニルを含むエチレン・酢酸ビニル共重合体などを混合することもでき、また少量のプロピレン、非共役ジエンを含むエチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体を混合することもできる。

本発明に用いるポリプロピレンとしては、 $MFR_{2.0g}$  (ASTM D1238(L)) が0.1～50g/10分、好ましくは0.5～20g/10分であり、プロピレンの単体重合体、ならびにプロピレンと15モル%以下、好ましくは10モル%以下のエチレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなど、他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体が用いられる。

本発明で用いるポリオレフィンとしては、上記のポリエチレンおよびポリプロピレンをそれぞれ単独でまたは混合して用いることができ、さらに他の樹脂またはゴム成分を配合することもできる。

本発明では上記のようなポリオレフィンは不飽和カルボン酸またはその誘導体により一部または

全部を変性したものを使用することができる。

ここで用いられる変性ポリオレフィンとしては、一部もしくは全部が、不飽和カルボン酸またはその誘導体から選ばれるグラフトモノマーで0.01~10重量%、好ましくは0.1~5重量%の範囲でグラフト変性されたポリオレフィンであり、通常デカリン溶媒135℃における極限粘度が0.4~15dl/g、好ましくは0.6~10dl/gの範囲、融点(ASTM D3418)が130℃以上の結晶性のものが使用できる。上記範囲の特性値を有する変性ポリオレフィンは、ポリフェニレンスルフィドとの相溶性、耐熱性、機械的強度、耐水性に優れているので好ましい。

本発明において前記ポリオレフィンにグラフトする不飽和カルボン酸またはその誘導体としては、アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ナジック酸(エンドシス-ビスシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸の登録商標)などの不飽和カルボン酸または

その誘導体、例えば酸ハライド、アミド、イミド、無水物、エステルなどが挙げられ、具体的には、塩化マレニル、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレエートなどが例示される。これらの中では、不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物が好適であり、特にマレイン酸、ナジック酸またはこれらの酸無水物が好適である。

これらの不飽和カルボン酸またはその誘導体から選ばれるグラフトモノマーを前記ポリオレフィンにグラフト共重合して変性物を製造するには、従来公知の種々の方法を採用することができる。例えば、重合体を溶融させグラフトモノマーを添加してグラフト共重合させる方法、あるいは溶媒に溶解させグラフトモノマーを添加してグラフト共重合させる方法などがある。いずれの場合にも、前記グラフトモノマーを効率よくグラフト共重合させるためには、ラジカル開始剤の存在下に反応を実施することが好ましい。グラフト反応は通常60ないし350℃の温度で行われる。ラジカル開

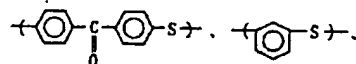
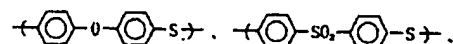
始剤の使用割合は重合体100重量部に対して通常0.001ないし1重量部の範囲である。ラジカル開始剤としては有機ペルオキシド、有機ペルエステル、その他アゾ化合物が挙げられる。これらラジカル開始剤の中でもジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、1,4-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼンなどのジアルキルペルオキシドが好ましい。

本発明の樹脂組成物を構成する変性ポリオレフィンは、不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト量が前記範囲内にある限り、全部が不飽和カルボン酸等でグラフト変性されたポリオレフィンまたは未変性のポリオレフィンとの混合物、すなわち一部が変性された変性ポリオレフィンであってもよい。なお、未変性のポリオレフィンと混合する場合は、混合物で不飽和カルボン酸等のグラフト量が前記範囲内に入る限り、やや高濃度、

通常25重量%までのグラフト量の変性ポリオレフィンを混合してもよい。

本発明に用いるポリフェニレンスルフィドは、構造式  $\text{-(}\text{C}_6\text{H}_4\text{-S)}_n$  で示される繰り返し単位を主成分とするものであり、少量の他の共重合可能な

成分単位、例えば  $\text{-(}\text{C}_6\text{H}_4\text{-S)}_n$ 、



これらのポリフェニレンスルフィドは、300℃、ずり速度  $\dot{\gamma} = 200 \text{ sec}^{-1}$  の条件下での溶融粘度が好ましくは50~50000ポイズ、特に100~10000ポイズの範囲にあるのが好ましい。

本発明の樹脂組成物は、上記のエチレンまたは

プロピレンを主体とするポリオレフィン40～78重量%、好ましくは60～78重量%、およびポリフェニレンスルフィド22～60重量%、好ましくは22～40重量%を必須成分とする組成物である。

上記の樹脂組成物においては、エチレンまたはプロピレンを主体とするポリオレフィンが樹脂組成物の主要部を占めるため、これに少量のポリフェニレンスルフィドを配合しても、ポリオレフィンの融点を超えて形状を保持することは常識的に考えられないが、上記組成とすることにより耐熱性は改善され、ポリオレフィンの融点より高い温度でも形状を保持することができ、耐熱老化性、耐熱剛性等も向上する。

本発明の樹脂組成物には上記成分のほかに強化繊維を配合してもよい。配合可能な強化繊維としては、ガラス繊維、炭素繊維、ボロン繊維、チタン酸カリウム繊維、ウオラストナイト、アスベスト繊維等の無機物あるいはケブラー等の商標で知られるアラミド繊維等の有機物からなる繊維状物質などがあげられる。また繊維の表面をシラン系

化合物、例えばビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等で処理しておいてもよい。

また本発明の樹脂組成物には、耐熱安定剤、耐候安定剤、難燃剤、核剤、顔料、染料、滑剤、発錆防止剤等の通常ポリオレフィンに添加混合して用いることのできる各種配合剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加してもよい。

例えば難燃剤としては、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、ジフェニルオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等の燐酸エステル；トリス( $\beta$ -クロルエチル)ホスフェート、トリス(ジクロルプロピル)ホスフェート、トリス(2,3-ジブロムプロピル)ホスフェート、トリス(ブロムクロルプロピル)ホスフェート等の含ハロゲン燐酸エステル；塩素化パラフィン、塩素化ポリエチレン、臭素化ポリフェニル、

塩素化ポリフェニル、デクロラン、デクロランプラス、テトラブロムエタン、テトラブロムブタン、1,2-ジブロム-3-クロルプロパン、1,2,3-トリブロムプロパン、ヘキサブロムシクロデカン、テトラブロムベンゼン、塩素化ジフェニル、デカブロムジフェニルオキシド、N,N'-エチレンビス(テトラブロムフタルイミド)、トリブロモポリスチレン、ポリジブロモベンゼンオキシド、ビストリブロモフェノキシエタン等のハロゲン化合物；三酸化アンチモン、酒石酸アンチモンカリウム、トリフェニルスチビン等のアンチモン系化合物；硼砂、硼酸亜鉛、メタ硼酸バリウム等の硼素系化合物；水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等の金属水酸化物などがあり、これらの中ではハロゲン化合物特にデクロラン、デカブロムジフェニルオキシド、N,N'-エチレンビス(テトラブロムフタルイミド)、臭素化エポキシ等のハロゲン化合物と三酸化アンチモンとの併用あるいは水酸化マグネシウムが耐熱性、機械的強度の低下を招くことなく難燃性を

付与できるので好ましい。

本発明の樹脂組成物を得る方法としては、前記各成分を前記範囲で混合することにより得られる。混合方法としては種々公知の方法、例えば、ヘンシェルミキサー、V-ブレンダー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダー等で混合する方法、混合後さらに一軸押出機、二軸押出機、ニーダー等により熔融混練後、造粒あるいは粉砕する方法などがあげられる。

本発明の樹脂組成物は射出成形、圧縮成形、押出成形等の一般の成形方法により樹脂成形物とされるが、このうち射出成形を行うと、ポリフェニレンスルフィドが成形物の表層部において層状の連続相を形成するため、成形物の耐熱性が大幅に向上し、特に耐熱老化性および耐熱剛性が優れた成形物が得られる。

第1図は射出成形により製造された後述の実施例2の樹脂成形物の表層部における組成物を構成するポリマーの分散状態を示す断面の顕微鏡写真(100倍)であり、表層部にポリフェニレンスルフ

イドの層状の連続相が形成されていることがわかる。

#### 【発明の効果】

本発明によれば、エチレンまたはプロピレンを主体とするポリオレフィンにポリフェニレンスルフィドを配合したので、ポリオレフィン樹脂の融点より高い温度で形状を保持することが可能で、かつ優れた耐熱老化性および耐熱剛性を有するポリオレフィン樹脂組成物が得られる。

また本発明のポリオレフィン樹脂成形物は、裂層部においてポリフェニレンスルフィドが層状の連続相を形成しているため、耐熱老化性および耐熱剛性はさらに向上する。

#### 【実施例】

以下、本発明の実施例について説明する。

##### 実施例 1

ポリエチレン(MFR<sub>2.0℃</sub>: 6g/10分、密度: 0.957g/cm<sup>3</sup>、以下PE1と記す)、ポリフェニレンスルフィドT-1 (トープレン社製、商品名、290℃、 $\eta = 1000\text{sec}^{-1}$ における溶解粘度: 2500ポイズ、以下

T-1と記す) および無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン(グラフト割合: 2.0重量%、MFR<sub>2.0℃</sub>: 5g/10分、密度: 0.96g/cm<sup>3</sup>、極限粘度( $\eta$ ): 2dl/g、融点: 135℃、以下MPPE1と記す)を重量比で70:30の割合でブレンドし樹脂混合物を得た後、290℃で射出成形して厚さ0.5mmのキャップ状の薄肉の樹脂成形品を得た。

上記の樹脂成形品をオープンに入れ、所定の温度を5分間維持し、形状保持性テストを行った。結果を表1に示す。

##### 実施例 2

実施例1で使用したポリエチレンの代わりにポリプロピレン(MFR<sub>2.0℃</sub>: 13g/10分、密度: 0.91g/cm<sup>3</sup>、以下PP1と記す)、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレンの代わりに無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン(グラフト割合: 3.0重量%、極限粘度( $\eta$ ): 0.4dl/g、融点: 165℃、以下MPP1と記す)を使用した以外は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

##### 比較例 1

実施例1で使用した樹脂混合物の代わりにPE1を単独に使用した以外は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

##### 比較例 2

実施例2で使用した樹脂混合物の代わりにPP1を単独に使用した以外は実施例2と同様に行った。結果を表1に示す。

組成比	実施例 1		実施例 2		比較例 1		比較例 2	
	PE1/T-1/MPPE1	70/30/1	PP1/T-1/MPP1	70/30/1	PE1		PP1	
140	O	O	O	O				O O O X
150	O	O	O	O				
160	O	O	O	O				
170	O	O	O	O				
180	O	O	O	O				
180	O	O	O	O				
200	O	O	O	O				
210	O	O	O	O				
220	O	O	O	O				
230	O	O	O	O				
240	O	O	O	O				

注) O 形状保持  
△ 形状保持、ただし肌荒れ状態  
X 形状崩れる

特開平2-178339(6)

実施例3、4

実施例1、2で用いたPEIまたはPPIとT-1とを重量比で78:22の割合でブレンドし、290℃で射出成形または圧縮成形により125mm×25mm×2mmの樹脂成形品を得た。

得られた成形品の一端を保持して水平に保ち、オープン中で所定の温度で60分間保持して、熱たわみ試験を行った。60分後の先端の垂下がり距離(mm)を測定した結果を表2に示す。

表 2 (単位:mm)

		実施例3		実施例4	
組 成		PEI/T-1		PPI/T-1	
重 量 比		78/22		78/22	
成 形 法		射出成形	圧縮成形	射出成形	圧縮成形
温 度 (℃)	250	45	73	50	80
	280	67	試験片が溶けてしまい測定不可能	73	試験片が溶けてしまい測定不可能

次に耐熱老化性を調べるため上記樹脂成形品を

オープン中160℃に保つ前と後の引張強度(kg/cm)を測定した。結果を表3に示す。

表 3 (単位:kg/cm)

		実施例3		実施例4	
組 成		PEI/T-1		PPI/T-1	
重 量 比		78/22		78/22	
成 形 法		射出成形	圧縮成形	射出成形	圧縮成形
加 熱 前		230	215	255	222
経 過 日 数	5	255	240	260	170
	10	250	185	250	30
	15	230	80	70	×
	20	230	×	50	

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の樹脂成形物の粒子構造を示す顕微鏡写真である。

代理人 井 理 士 柳 原 成

第1図

